

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 08 mars 2000 (08.03.00)	Référence du dossier du déposant ou du mandataire Cas 0147
Demande internationale no PCT/CH99/00284	Date de priorité (jour/mois/année) 06 juillet 1998 (06.07.98)
Date du dépôt international (jour/mois/année) 30 juin 1999 (30.06.99)	
Déposant BECK, Mattias etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

26 janvier 2000 (26.01.00)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Juan Cruz no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : G01N 21/17	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/02033 (43) Date de publication internationale: 13 janvier 2000 (13.01.00)
--	-----------	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH99/00284

(22) Date de dépôt international: 30 juin 1999 (30.06.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98/08711 6 juillet 1998 (06.07.98) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ALPES LASERS [CH/CH]; 2, rue Champréveyres, CH-2000 Neuchâtel (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BECK, Mattias [CH/CH]; 21, rue Matile, CH-2000 Neuchâtel (CH). FAIST, Jérôme [CH/CH]; 31, faubourg du Lac, CH-2000 Neuchâtel (CH). MULLER, Antoine [CH/CH]; 2, rue Champréveyres, CH-2000 Neuchâtel (CH).

(74) Mandataire: GRESSET - LAESSER - NITHARDT; Cabinet de Conseils en Propriété Industrielle, Puits-Godet 8A, CH-2000 Neuchâtel (CH).

(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: DEVICE FOR DETECTING A CHEMICAL ELEMENT BY PHOTOEXCITATION

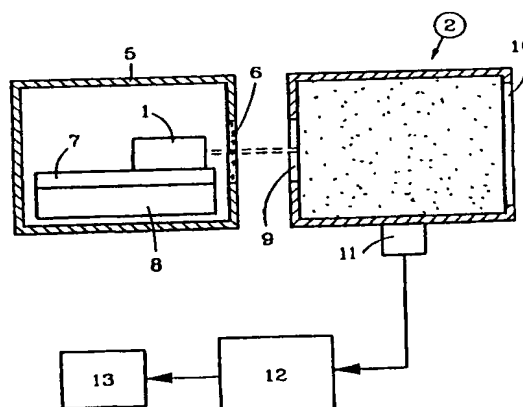
(54) Titre: DISPOSITIF DE DETECTION D'UN ELEMENT CHIMIQUE PAR PHOTOEXCITATION

(57) Abstract

The invention concerns a device for detecting by photoexcitation a chemical element in a host substrate, comprising: an optical excitation source (1) emitting, in the direction of a substance sample, a light beam whereof the wavelength, located in the mid infrared, corresponds to an absorption band specific of the element; and means for detecting and measuring (11, 12, 13) the heating effects of the host substance, resulting from the interaction of the element molecules excited by said beam with said substance. The optical excitation source is a III/V semiconductor laser. It can be a quantum cascade laser, a type II quantum well laser, a type II cascade quantum laser or a multi-quantum laser using materials with low forbidden band energy.

(57) Abrégé

L'invention concerne un dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, comportant: une source optique d'excitation (1) émettant, en direction d'un échantillon de substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde, située dans l'infrarouge moyen, correspond à une bande d'absorption spécifique de l'élément; et des moyens de détection et de mesure (11, 12, 13) des effets de l'échauffement de la substance hôte, qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par ledit faisceau avec celles de ladite substance. La source optique d'excitation est un laser semi-conducteur III / V. Il peut s'agir d'un laser à cascade quantique, d'un laser à puits quantique de type II, d'un laser à puits quantique cascadié de type II ou d'un laser à puits quantique multiple utilisant des matériaux à faible énergie de bande interdite.



DISPOSITIF DE DETECTION D'UN ELEMENT CHIMIQUE PAR PHOTOEXCITATION

La présente invention concerne un dispositif de détection d'un élément chimique par photoexcitation. Elle se rapporte, plus particulièrement, à un dispositif de mesure de la concentration d'éléments existant à l'état de traces dans une substance hôte qui peut être solide, liquide ou gazeuse.

- 5 Dans l'environnement industriel et économique actuel, le besoin de mesures précises de la composition ou de la contamination chimique des solides, liquides ou gaz est devenue cruciale. Il est important, en effet, de pouvoir ajuster les processus de fabrication industriels en temps réel ainsi que de vérifier la qualité de l'air, de l'eau et des sols.
- 10 Les méthodes de mesure par photoexcitation conviennent particulièrement à ce type de détection. En effet, leur relative simplicité et leur sélectivité permettent de les appliquer à une très large gamme de tâches de mesures chimiques.

- Dans un dispositif de détection par photoexcitation, un échantillon solide, liquide ou gazeux de la substance contenant les éléments recherchés est soumis à l'action d'une source optique d'excitation émettant un faisceau lumineux dont la distribution spectrale est choisie de manière à correspondre à une bande d'absorption spécifique des molécules observées. La lumière est partiellement absorbée par ces molécules qui prennent un état excité. Les
- 15 20 désexcitations induites par les collisions entre les molécules observées et celles de la substance hôte ont pour effet d'échauffer cette dernière.

- On précisera que la longueur d'onde de la lumière doit être choisie de manière à ce que le temps de désexcitation radiative soit beaucoup plus long que le temps de désexcitation non radiative, responsable de l'échauffement du milieu
- 25 au travers de transitions des modes rotationnels vers des modes translationnels qui sont induites par des collisions.

L'échauffement produit une onde de pression qui lui est proportionnelle. On peut alors détecter soit cette onde de pression, soit une variation de l'indice de

réfraction du milieu due directement à l'échauffement ou à la variation de pression, l'effet détecté étant proportionnel à la concentration des éléments recherchés dans la substance hôte .

5 Un dispositif de ce type, utilisé pour le contrôle de la pollution de l'air et travaillant avec un laser CO₂, est décrit dans l'article de A. Thöny et M. W. Sigrist « New developments in CO₂-laser photoacoustic monitoring of trace gases » publié dans Infrared Phys. Technol. Vol.36, N°2, pp.585-615, 1995. Un autre dispositif, utilisé pour détecter des traces d'éléments dans un milieu solide, est décrit dans le document WO 93/22649.

10 Pour maximiser la sensibilité d'un tel appareil, il est nécessaire de maximiser l'effet créé dans l'échantillon ainsi que d'optimiser le confinement de cet effet et sa détection. La source optique joue, à cet égard, un rôle essentiel.

En effet, la lumière produite par la source a une double action. Elle excite les molécules recherchées dans l'échantillon mais génère également des effets
15 parasites, principalement l'échauffement des pièces mécaniques placées à proximité et l'échauffement de molécules de la substance hôte. L'échauffement des pièces mécaniques est éliminé en contrôlant la forme du faisceau à l'aide de lentilles ou de miroirs afin de minimiser son impact sur ces pièces. Il est clair que cette opération est grandement facilitée si la source
20 émet dans un petit nombre de modes. Quant à l'échauffement de molécules autres que celles recherchées, il est évité en sélectionnant le spectre d'émission de la source de manière que son recouvrement avec le spectre d'absorption de l'élément mesuré soit maximal et que le recouvrement avec le spectre d'absorption de la substance hôte soit minimal.

25 Par ailleurs, il est très souhaitable d'utiliser un système de mesure synchrone ou une cavité résonnante et donc de pouvoir moduler la source de lumière. On sait, en effet, que le bruit acoustique, dans le cas d'une mesure de pression, décroît avec la fréquence et que, si on utilise une cavité résonnante, sa taille décroît aussi avec la fréquence.

En bref, l'idéal pour une source de photoexcitation est d'être centrée sur une absorption spécifique des molécules observées, d'émettre dans un petit nombre de modes et d'être modulable.

Le principal facteur limitant est la disponibilité de sources d'excitation
5 adaptées. En effet, la majorité des absorptions spécifiques des éléments chimiques comportant plusieurs atomes se trouvent dans l'infrarouge moyen, une région du spectre aussi appelée zone des empreintes digitales chimiques. Dans cette gamme d'énergies d'excitation, ce sont des modes vibrationnels et rotationnels des molécules qui sont touchés et leur structure est définie par la
10 composition et la forme de la molécule. Cette région du spectre optique est malheureusement très mal couverte par les sources conventionnelles possédant une radiance suffisante.

On a proposé l'utilisation d'une lampe blanche munie d'un filtre, comme, par exemple, dans le document EP 0 685 728. Cette solution permet d'atteindre
15 tout le spectre infrarouge continûment mais au prix d'une radiance très faible et de l'impossibilité de moduler rapidement la source.

Un laser à gaz (par exemple CO₂) présente l'avantage d'une radiance élevée et, dans certains cas, de la possibilité de moduler l'intensité optique. Toutefois, la modulation est limitée à de relativement basses fréquences. De
20 plus, les longueurs d'onde disponibles sont en nombre restreint et ne couvrent pas entièrement l'infrarouge moyen.

On a aussi proposé un laser semi-conducteur accordable du type commercialisé par la firme New Focus, Inc. (USA) mais, comme une telle source n'est pas capable d'atteindre l'infrarouge moyen, il est nécessaire
25 d'utiliser des harmoniques de la fréquence d'absorption et, de ce fait, on doit se contenter d'une section efficace très faible malgré la radiance initiale élevée.

La présente invention a pour but de fournir un dispositif de détection par photoexcitation qui, grâce à un nouveau type de source lumineuse
30 d'excitation, est très sensiblement amélioré, par rapport aux réalisations

existantes, à la fois du point de vue de ses performances et de son champ d'utilisation.

De façon plus précise, l'invention concerne un dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, du type comportant :

- une source optique d'excitation constituée d'un laser semi-conducteur émettant, en direction d'un échantillon de la substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde, située dans l'infrarouge moyen, correspond à une bande d'absorption spécifique de l'élément ; et
- des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement de la substance hôte, qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par le faisceau avec celles de ladite substance.

Ce dispositif est caractérisé en ce qu'il utilise, comme source optique d'excitation, est un laser semi-conducteur III / V.

Il peut s'agir soit d'un laser semi-conducteur à cascade quantique, soit d'un laser à puits quantique de type II, soit d'un laser à puits quantique cascadié de type II, soit encore d'un laser à puits quantique multiple utilisant des matériaux à faible énergie de bande interdite.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les moyens de détection et de mesure répondent à l'onde de pression générée par l'échauffement de la substance hôte, qui peut être solide, liquide ou gazeuse, pour produire une représentation de la concentration de l'élément dans la substance hôte. Ces moyens comportent avantageusement un microphone.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les moyens de détection et de mesure répondent à la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte, due à l'onde de pression générée par l'échauffement de cette substance, pour produire une représentation de la concentration de l'élément. Ces moyens comportent avantageusement une source de lumière émettant un faisceau de sonde qui traverse l'échantillon et des moyens de mesure de

la déflexion de ce faisceau qui résulte de la variation de l'indice de réfraction de la substance.

Selon encore un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les moyens de détection et de mesure répondent à la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte, due à son échauffement, pour produire une représentation
5 de la concentration de l'élément. Ces moyens comportent avantageusement une source de lumière émettant un faisceau de sonde qui traverse l'échantillon colinéairement au faisceau d'excitation et des moyens de mesure de l'élargissement du faisceau de sonde qui résulte de la variation de l'indice
10 de réfraction de la substance.

Le dispositif peut comporter, en outre, une enceinte destinée à recevoir l'échantillon. Cette enceinte peut être plus petite que la longueur d'onde acoustique à la fréquence d'excitation ou dimensionnée de manière à comporter des modes acoustiques résonnant à la fréquence d'excitation.

15 D'autres caractéristiques de l'invention ressortiront de la description qui va suivre, faite en regard du dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 montre schématiquement les principaux constituants d'un dispositif de détection d'éléments chimiques par photoexcitation ;
- la figure 2 représente un premier mode de réalisation du dispositif
20 selon l'invention, dans lequel l'échauffement est détecté par l'onde de pression qu'il génère ;
- la figure 3 représente un deuxième mode de réalisation, dans lequel l'échauffement est détecté par la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte que provoque l'onde de pression; et
- la figure 4 représente un troisième mode de réalisation, dans lequel
25 l'échauffement est détecté par la variation de l'indice de réfraction qu'il provoque.

On se référera tout d'abord à la figure 1 qui montre, de façon très schématique, la constitution d'un dispositif de détection d'éléments chimiques
30 par photoexcitation. Il comporte essentiellement :

- une source optique d'excitation 1 émettant un faisceau lumineux dont la longueur d'onde correspond à une bande d'absorption spécifique des molécules de l'élément recherché, lequel est présent à l'état de traces ;
- 5 - une enceinte de mesure étanche 2 disposée sur le trajet du faisceau lumineux et contenant un échantillon de la substance, solide, liquide ou gazeuse, qui sert d'hôte à l'élément recherché ;
- un détecteur 3 de l'effet de l'échauffement de la substance hôte, disposé de l'autre côté de l'enceinte 2 ; et
- 10 - un circuit électronique 4 de traitement du signal fourni par le détecteur 3.

Comme déjà mentionné et comme cela sera décrit plus loin en détail, le dispositif peut détecter l'échauffement de la substance hôte soit directement par l'onde de pression qu'il génère, soit par la variation de l'indice de

15 réfraction de la substance hôte que provoque l'onde de pression, soit encore par la variation de l'indice de réfraction que provoque l'échauffement.

Selon l'invention, la source de lumière 1 est un laser semi-conducteur III / V émettant dans l'infra-rouge moyen, c'est à dire capable de travailler dans une bande de longueurs d'onde sensiblement comprise entre 2 et 12 microns.

20 Plus précisément, et à titre d'exemple non limitatif, cinq différents types de laser semi-conducteur infra-rouge moyen peuvent être utilisés, à savoir :

- un laser à cascade quantique, « Quantum Cascade Laser », désigné ci-après QCL, tel que décrit dans les brevets US N° 5 457 709, 5 509 025 et 5 570 386, ainsi que dans les articles « Laser
- 25 action by tuning the oscillator length », Nature, vol. 387, 1997, pp. 777-782 et « High power infrared (8 micrometer wavelength) superlattice lasers », Science, vol. 276, 1997, pp. 773-776 ;
- un QCL muni d'un miroir distribué, tel que décrit dans les articles « Distributed feedback quantum cascade lasers », Appl. Phys. Lett.
- 30 70, 20, 1997, pp. 2670-2672 et « Complex coupled Quantum

Cascade Distributed Feedback Laser », Photonics Tech. Lett. vol.9, N8, 1997, pp. 1090-1092 ;

- un laser à puits quantique de type II, tel que décrit dans l'article « Low threshold quasi-CW type II quantum well lasers at wavelength beyond 4 μ », Appl. Phys. Lett. 71, 22, 1997, pp. 3281-3283 ;
- un laser à puits quantique cascadié de type II, tel que décrit dans l'article « High power mid-infrared interband cascade lasers based on type-II quantum wells », Appl. Phys. Lett. 71, 17, 1997, pp. 2409-2411 ;
- un laser à puits quantique multiple utilisant des matériaux à faible énergie de bande interdite, tel que décrit dans l'article « High power InAsSb / InPAsSb / InAs mid-infrared lasers », Appl. Phys. Lett. 71, 17, 1997, pp. 2430-2432.

Un tel type de laser permet d'obtenir tous les avantages des sources présentées plus haut et d'en éviter les inconvénients. Il peut aussi être fabriqué de manière à émettre dans la région des empreintes digitales chimiques, émet dans un petit nombre de modes et est modulable. Il a, de plus, l'avantage d'être de petite taille et d'avoir une faible consommation électrique. Cette seconde caractéristique est particulièrement cruciale car la commande électrique du laser émet beaucoup moins de radiation parasite que celle d'un laser à décharge de haute tension.

Plus précisément, l'utilisation d'un QCL est particulièrement intéressante pour les raisons énumérées ci-dessous.

1. La largeur spectrale du QCL est très petite. En particulier, les QCL multi-mode munis de réflecteurs de Bragg internes ont des largeurs typiques de 5 cm^{-1} et de 1 cm^{-1} . De ce fait, la proportion de l'énergie optique absorbable par les molécules recherchées est sensiblement plus grande que dans le cas d'une source thermique, par exemple.
2. Il est possible de fabriquer des QCL à toutes les longueurs d'onde entre 3,5 et 12 microns. Un tel spectre permet d'éclairer un vaste

échantillonnage des raies d'absorption fondamentales des composants organiques intervenant dans la chimie usuelle.

3. Le QCL fonctionne à des températures proches de la température ambiante et consomme de faibles quantités d'électricité (typiquement quelques Watts). Il est ainsi possible de le placer dans une enceinte de très petit volume (20 cm³ environ), ce qui constitue un avantage notable par rapport aux dispositifs à lasers à sels de plomb, nécessitant un refroidissement à températures cryogéniques, ou les OPO (Optical Parametric Oscillators), nécessitant de puissants lasers à gaz.
4. Les QCL ont une grande indépendance de leur longueur d'onde d'émission en fonction de la température, ce qui est une caractéristique très importante quand un système doit être capable de fonctionner de manière stable dans une grande variété de circonstances climatiques.
5. Par rapport à une source thermique, le QCL offre une beaucoup plus grande capacité d'excitation des molécules recherchées à volume et consommation énergétique comparables. La sensibilité du dispositif en est sensiblement améliorée.
6. La section efficace d'excitation de la molécule recherchée étant beaucoup plus grande quand on utilise un photon excitant une absorption fondamentale plutôt qu'une harmonique et les puissances disponibles de lasers bipolaires dans le proche infra-rouge étant, par ailleurs, comparables à celles des QCL, l'effet de photo-excitation obtenu est plus important avec un QCL.

Toujours en se référant à la figure 1, on voit que le laser semi-conducteur 1 est disposé dans une enceinte isolante 5 le protégeant de l'atmosphère ambiante. Une fenêtre transparente 6 est ménagée dans l'une des faces de l'enceinte, sur la traject du faisceau laser, afin de lui permettre d'en sortir. Le laser 1 est placé sur une plaque métallique 7 en cuivre, béryllium ou tout autre

métal à forte conductivité, reposant elle-même sur un dispositif de refroidissement 8, par exemple de type thermoélectrique.

Le faisceau laser émis pénètre dans l'enceinte de mesure 2 par une ouverture 9, éventuellement fermée par une fenêtre transparente. Une deuxième
5 ouverture 10, éventuellement fermée par une fenêtre transparente, est ménagée dans la paroi opposée à celle de l'ouverture d'entrée 9.

On se référera maintenant à la figure 2 qui montre un premier mode de réalisation d'un dispositif selon l'invention, utilisable en milieu solide, liquide
10 ou gazeux. Dans ce cas, l'onde de pression résultant de l'échauffement de la substance hôte est détectée directement à l'aide d'un microphone 11 disposé tout à côté de l'enceinte de mesure 2.

Le signal électrique de sortie du microphone 11 est appliqué à un circuit électronique d'amplification 12 associé à un système d'affichage 13. L'onde
15 de pression générée dans l'enceinte 2 est proportionnelle à l'échauffement de la substance hôte, lequel est proportionnel à l'énergie absorbée par les molécules de l'élément recherché. Celui-ci étant présent sous forme de traces seulement, l'énergie absorbée est proportionnelle à sa concentration. En conséquence, l'intensité du signal délivré par le circuit 12 est proportionnelle à la concentration de l'élément recherché dans la substance hôte. Le système
20 13 affiche alors la valeur de la concentration mesurée sous forme numérique ou analogique.

Dans le mode de réalisation qui vient d'être décrit, selon lequel on effectue une mesure de pression à l'aide d'un microphone, il est possible de travailler en mode non-résonnant ou en mode résonnant.

25 Dans le mode non-résonnant, l'enceinte de mesure 2 est plus petite que la longueur d'onde acoustique à la fréquence de travail. On excite alors, en général, la totalité du contenu de l'enceinte et le refroidissement s'effectue contre ses parois.

Dans le mode résonnant, par contre, l'enceinte 2 est dimensionnée de
30 manière à comporter des modes acoustiques résonnant à la fréquence de

travail. Cette configuration permet d'accumuler l'énergie acoustique à l'intérieur de la cavité et, de ce fait, d'améliorer la détectivité par un signal plus intense. De plus, comme il est possible de travailler à fréquence élevée, le bruit acoustique, qui décroît avec la fréquence, peut être sensiblement
5 diminué. L'excitation des molécules s'effectuant sur une petite proportion du volume, le refroidissement se fait donc d'abord par conduction et convection dans la substance hôte, puis par conduction contre les parois de l'enceinte.

Lorsque la mesure doit être effectuée en milieu solide, il n'est plus nécessaire d'utiliser une enceinte de mesure. Le faisceau d'excitation peut être alors
10 envoyé directement sur l'échantillon, à proximité duquel le microphone est disposé.

La figure 3 représente un autre mode de réalisation du dispositif selon l'invention. Dans ce cas, l'onde de pression résultant de l'échauffement de la substance hôte est détectée optiquement.

15 Plus précisément, on dispose alors d'une deuxième source de lumière 14, choisie de manière à émettre à une longueur d'onde pour laquelle la substance hôte est transparente. Il peut s'agir d'un laser Helium-Néon. Le faisceau émis par cette source, appelé faisceau de sonde, est injecté dans l'enceinte 2, à travers l'ouverture 9, parallèlement au faisceau d'excitation
20 provenant de la source principale 1. L'onde de pression provoquée par l'échauffement comprime la substance hôte dont l'indice de réfraction se trouve modifié proportionnellement à la concentration de l'élément recherché. Le faisceau de sonde subit ainsi, en traversant l'enceinte 2, une déflexion représentative de la concentration recherchée.

25 Pour mesurer cette déflexion, le faisceau de sonde est, à sa sortie de l'enceinte 2 par l'ouverture 10, reçu par un détecteur optique de position 15, avantageusement constitué d'une ligne de cellules CCD (Charge Coupled Device), relié à un circuit d'analyse 16 associé à un système d'affichage 17. Le circuit 16 identifie la cellule CCD touchée par le faisceau de sonde, traduit
30 son adresse en un angle de déflexion puis en une concentration de l'élément recherché dans la substance hôte et fournit un signal de sortie représentatif

de cette concentration. Le système 17 affiche alors la valeur de la concentration mesurée sous forme numérique ou analogique.

On se référera, pour terminer, à la figure 4 qui représente un autre mode de réalisation du dispositif selon l'invention. Dans ce cas, l'échauffement de la substance hôte est également détecté par une mesure optique.

Plus précisément, on dispose d'une deuxième source de lumière 18, choisie de manière à émettre à une longueur d'onde pour laquelle la substance hôte est transparente. Il peut s'agir d'un laser Helium-Néon. Le faisceau de sonde ainsi émis est injecté dans l'enceinte 2, à travers l'ouverture 9, colinéairement au faisceau d'excitation provenant de la source principale 1, grâce à un séparateur de faisceau dichroïque 19. L'échauffement de la substance hôte, liquide ou solide, entraîne une variation proportionnelle de son indice de réfraction. Cette variation génère une lentille divergente à gradient d'indice. Le faisceau de sonde subit ainsi, en traversant l'enceinte 2, un élargissement représentatif de la concentration recherchée.

Pour mesurer cet effet, le faisceau de sonde est, à sa sortie de l'enceinte 2 par l'ouverture 10, reçu par un détecteur optique d'élargissement de faisceau 20, avantageusement constitué d'une ligne ou d'une matrice de cellules CCD, relié à un circuit d'analyse 21 associé à un système d'affichage 22. Le circuit 21 identifie les cellules CCD touchées par le faisceau de sonde, traduit leur adresse en un angle d'élargissement puis en une concentration de l'élément recherché dans la substance hôte et fournit un signal de sortie représentatif de cette concentration. Le système 22 affiche alors la valeur de la concentration mesurée sous forme numérique ou analogique.

En variante, le dispositif de la figure 3 peut être utilisé selon le principe du dispositif de la figure 4. Le faisceau de sonde n'étant plus, alors, colinéaire au faisceau d'excitation, on procède à une mesure de sa déflexion due au gradient d'indice de réfraction, laquelle est représentative de la concentration de l'élément recherché.

Les modes de réalisation décrits en regard des figures 3 et 4, dans lesquels l'échauffement de la substance hôte est détecté optiquement, sont utilisables en milieu solide, liquide ou gazeux, mais à la condition qu'il soit transparent pour le faisceau de sonde.

- 5 Bien entendu, l'utilisation d'une enceinte de mesure étanche, c'est à dire dans laquelle les ouvertures d'entrée 9 et de sortie 10 sont fermées par une fenêtre qui doit être transparente au faisceau de sonde, se justifie seulement lorsqu'il s'agit de travailler avec un milieu liquide ou gazeux, corrosif ou sous pression.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, comportant :
 - une source optique d'excitation constituée d'un laser semi-conducteur émettant, en direction d'un échantillon de ladite substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde, située dans l'infrarouge moyen, correspond à une bande d'absorption spécifique dudit élément ; et
 - des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement de la substance hôte, qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par ledit faisceau avec celles de ladite substance hôte,caractérisé en ce que ladite source d'excitation est un laser à cascade quantique.
2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits moyens de détection et de mesure répondent à l'onde de pression générée par l'échauffement de la substance hôte, pour produire une représentation de la concentration dudit élément dans ladite substance.
3. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que lesdits moyens comportent un microphone.
4. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits moyens de détection et de mesure répondent à la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte due à l'onde de pression générée par son échauffement, pour produire une représentation de la concentration dudit élément dans ladite substance.
5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que lesdits moyens comportent une source de lumière émettant un faisceau qui traverse ledit échantillon et des moyens de mesure de la déflexion dudit faisceau résultant de la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte.

6. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits moyens de détection et de mesure répondent à la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte due à son échauffement, pour produire une représentation de la concentration dudit élément dans ladite substance.
- 5 7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que lesdits moyens comportent une source de lumière émettant un faisceau de sonde qui traverse ledit échantillon colinéairement au faisceau d'excitation et des moyens de mesure de l'élargissement du faisceau de sonde résultant de la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte.
- 10 8. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, une enceinte destinée à recevoir ledit échantillon.
9. Dispositif selon les revendications 2 et 8, caractérisé en ce que l'enceinte est plus petite que la longueur d'onde acoustique à la fréquence d'excitation.
- 15 10. Dispositif selon les revendications 2 et 8, caractérisé en ce que l'enceinte est dimensionnée de manière à comporter des modes acoustiques résonnant à la fréquence d'excitation.
11. Dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, comportant :
- 20 - une source optique d'excitation constituée d'un laser semi-conducteur émettant, en direction d'un échantillon de ladite substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde, située dans l'infrarouge moyen, correspond à une bande d'absorption spécifique dudit élément ; et
- 25 - des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement de la substance hôte, qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par ledit faisceau avec celles de ladite substance hôte,
- caractérisé en ce que ladite source d'excitation est un laser à puits quantique de type II.
- 30

12. Dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, comportant :

- une source optique d'excitation constituée d'un laser semi-conducteur émettant, en direction d'un échantillon de ladite substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde, située dans l'infrarouge moyen, correspond à une bande d'absorption spécifique dudit élément ; et
- des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement de la substance hôte, qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par ledit faisceau avec celles de ladite substance hôte,

caractérisé en ce que ladite source d'excitation est un laser à puits quantique cascadié de type II.

13. Dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, comportant :

- une source optique d'excitation constituée d'un laser semi-conducteur émettant, en direction d'un échantillon de ladite substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde, située dans l'infrarouge moyen, correspond à une bande d'absorption spécifique dudit élément ; et
- des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement de la substance hôte, qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par ledit faisceau avec celles de ladite substance hôte,

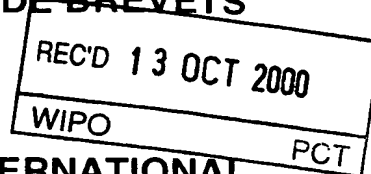
caractérisé en ce que ladite source d'excitation est un laser à puits quantique multiple utilisant des matériaux à faible énergie de bande interdite.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)





Référence du dossier du déposant ou du mandataire Cas 0147	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/CH99/00284	Date du dépôt international (jour/mois/année) 30/06/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 08/07/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB G01N21/17		
Déposant ALPES LASERS et al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 8 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 3 feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 26/01/2000	Date d'achèvement du présent rapport 11.10.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Rouault, P N° de téléphone +49 89 2399 2776 

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/CH99/00284

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-12 version initiale

Revendications, N°:

1-13 reçue(s) le 26/01/2000 avec la lettre du 26/01/2000

Dessins, feuilles:

1/2,2/2 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/CH99/00284

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-13
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-13
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-13
	Non : Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

1) Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: T.H.VANSTEENKISTE, F.R. FAXVG, D.M.ROESSLER: 'Photoacoustic Measurement of Carbon Monoxide Using a Semiconductor Diode Laser' APPLIED SPECTROSCOPY, vol. 35, no. 2, 1981, pages 194-196, XP002096093
- D2: US-A-5 457 709 (HUTCHINSON ALBERT L ET AL) 10 octobre 1995 (1995-10-10)
- D3: LIN C -H ET AL: 'LOW-THRESHOLD QUASI-CW TYPE-II QUANTUM WELL LASERS AT WAVELENGTHS BEYOND 4 MUM' APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 71, no. 22, 1 décembre 1997 (1997-12-01), pages 3281-3283, XP000730290 cité dans la demande
- D4: R.Q.YANG, B.H.YANG, D.ZHANG, C.H.LIN, S.J.MURRY, H.WU, S.S.PEI: 'High power mid-infrared interband cascade lasers based on type-II quantum wells' APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 71, no. 17, 27 octobre 1997 (1997-10-27), pages 2409-2411, XP002096096 cité dans la demande
- D5: A.RYBALTOWSKI, Y.XIAO, D.WU, B.LNE, H.YI, H.FENG, J.DIAZ, M.RAZEGHI: 'High power InAsSb/InPasSb/InAs mid-infrared lasers' APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 71, no. 17, 27 octobre 1997 (1997-10-27), pages 2430-2432, XP002096097 cité dans la demande
- D6: US-A-4 938 593 (MORRIS MICHAEL D ET AL) 3 juillet 1990 (1990-07-03)
- D7: J.W.CHEY, P. SULTAN, H.J. GERRITSEN: 'Resonant photoacoustic detection of methane in nitrogen using a room temperature infrared light emitting diode' APPLIED OPTICS, vol. 26, no. 6, 15 août 1987 (1987-08-15), pages 3192-3193, XP002096094
vol. 58, no. 6, 1986, pages 485-487, XP002096095

2) Le document D1 divulgue un dispositif de détection par photoexcitation qui comprend toutes les caractéristiques présentes dans le préambule de la nouvelle

revendication 1, à savoir:

- une source optique d'excitation constituée d'un laser semi-conducteur émettant un faisceau de lumière situé dans l'infrarouge moyen (voir l'abrégé de D1);
- des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement d'une substance (un microphone, voir la fig. 2).

Le dispositif selon la nouvelle revendication 1 diffère donc de celui révélé dans D1 en ce que la source d'excitation est un laser à cascade quantique.

Cependant, pour les raisons indiquées ci-dessous, cette caractéristique nouvelle par rapport à D1 ne semble pas impliquer d'activité inventive.

L'homme du métier travaille dans le domaine des mesures photoacoustiques. Par conséquent, il doit également suivre les évolutions dans les domaines techniques concernant directement les mesures photoacoustiques. En particulier, il s'intéresse obligatoirement aux évolutions et nouveautés dans le domaine des lasers, car, dans un appareil de détection photoacoustique, le laser a une influence importante sur la détection qualitative et/ou quantitative d'une substance.

Entre 1981 (année de parution du document D1) et la date de priorité de la demande, de nombreux progrès ont été accomplis dans le domaine technique des lasers. Il aurait donc été évident pour cet homme du métier de remplacer, à la date de priorité de la demande, la diode laser du dispositif de D1 par une diode laser plus moderne. A cette époque, comme l'atteste le document D2 (voir l'abrégé), les lasers à cascade quantique étaient connus. Comme ils présentent de nombreux avantages (voir par exemple col. 1, lignes 24-46), il n'y aurait eu aucune raison pour l'homme du métier de ne pas essayer de tels lasers avec le dispositif divulgué dans D1. Il serait ainsi parvenu à l'objet de la revendication 1, sans avoir besoin de faire preuve d'activité inventive.

Il résulte donc de l'argumentation ci-dessus que l'objet de la revendication 1 n'est pas inventif (article 33 (3) PCT).

Il est à noter que lors de l'examen de l'activité inventive de l'objet de la

revendication 1 il n'a pas été accordé d'importance au fait qu'entre l'apparition des lasers à cascade quantique (en 1994) et la date de priorité de la demande (08/07/98) de nombreuses publications scientifiques ont porté sur les mesures photoacoustiques mais qu'aucune d'elles n'a jamais proposé l'utilisation de ce type de laser pour de telles mesures, car il ne s'agit pas d'un indice suffisant pour attribuer un caractère inventif à l'objet de cette revendication. Il est en effet courant que les progrès techniques réalisés dans un domaine technique donné ne soient pas immédiatement appliqués à un autre domaine dans lequel ils pourraient être utilisés. Un délai de quatre ans, comme c'est le cas ici, s'explique par exemple par le fait que même si l'homme du métier travaillant dans le domaine des mesures photoacoustiques avait été conscient très tôt des avantages apportés par les lasers à cascade quantique il lui aurait fallu attendre que de tels lasers soient proposés à un coût abordable, d'une part, et que, d'autre part, ils aient déjà fait la preuve de leur fiabilité, de leur facilité d'utilisation, etc...

Ce qui est important, c'est qu'à la date de priorité de la demande des lasers à cascade quantique satisfaisant à ces exigences étaient disponibles. Comme leurs avantages sont évidents, il n'y aurait aucune raison pour l'homme du métier de ne pas les utiliser dans le dispositif connu de D1.

- 3) Les nouvelles revendications 11, 12 et 13 ne se différencient de la nouvelle revendication 1 que par la source d'excitation employée dans le dispositif de détection.

Pour attaquer l'activité inventive de ces revendications, un raisonnement similaire à celui du point 2 ci-dessus peut être fait, car les sources d'excitation mentionnées dans les revendications 11, 12 et 13 étaient bien connues à la date de priorité de la demande (voir: D3, page 3281; D4, page 2430; D5, page 2409) et l'homme du métier n'aurait pas hésité, étant donné leurs avantages, à les utiliser dans le dispositif de D1. Aucune activité inventive ne peut être reconnue dans la sélection des sources d'excitation des revendications 11, 12 et 13 parmi l'ensemble des diodes lasers existant à la date de priorité de la demande, parce que chacune de ces sources peut permettre de résoudre un problème différent et parce que les avantages qu'elles apportent dans un dispositif de détection photoacoustique sont facilement prévisibles.

En conclusion, l'objet des revendications 11, 12 et 13 manque d'activité inventive.

- 4) Les revendications dépendantes 2 à 10 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définisse un objet qui satisfasse aux exigences du PCT en ce qui concerne l'activité inventive, et ce pour les raisons suivantes:

Revendications 2, 3, 8 et 9:

Les caractéristiques de ces revendications sont divulguées dans D1 (voir l'abrégé, page 194, colonne de gauche, dernier paragraphe, page 195, colonne de droite, lignes 7-9, et fig. 1, 2).

Revendications 4-7:

Le document D6 révèle un appareil servant à l'excitation photothermique d'un gel et à la mesure de la concentration d'une espèce présente dans ce gel en détectant une valeur fonction de la variation de l'indice de réfraction de la substance (voir la revendication 1 de D3). Cet appareil comporte dans le mode de réalisation de la figure 4 (voir en particulier la col. 6, lignes 45-47) un système de détection permettant de mesurer la déflexion du faisceau laser de mesure. De plus, il est connu par ce document (voir par exemple la figure 1) que le faisceau de mesure traverse l'échantillon colinéairement au faisceau d'excitation.

Comme l'homme du métier connaissant D1 et désireux de détecter un élément chimique dans un gel trouverait dans le document D3 un moyen simple de procéder, à savoir en mesurant la déflexion d'un faisceau laser traversant l'échantillon, et comme la combinaison (évidente) des enseignements de ces documents conduirait l'homme du métier à réaliser un dispositif tel que décrit dans les revendications 4 à 7 de la demande, l'objet de ces revendications n'implique pas d'activité inventive.

Revendication 10:

Bien que l'enceinte du dispositif de D1 ne soit pas dimensionnée de manière à comporter des modes acoustiques résonnant à la fréquence d'excitation, il est fréquent dans le domaine de la spectrophotoscopie photoacoustique d'utiliser des enceintes résonnantes (voir par exemple le document D7) pour améliorer les

mesures. L'objet de la revendication 10 découle, par conséquent, de manière évidente de l'état de la technique.

REVENDEICATIONS

1. Dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, comportant :
 - une source optique d'excitation constituée d'un laser semi-conducteur émettant, en direction d'un échantillon de ladite substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde, située dans l'infrarouge moyen, correspond à une bande d'absorption spécifique dudit élément ; et
 - des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement de la substance hôte, qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par ledit faisceau avec celles de ladite substance hôte,caractérisé en ce que ladite source d'excitation est un laser à cascade quantique.
2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits moyens de détection et de mesure répondent à l'onde de pression générée par l'échauffement de la substance hôte, pour produire une représentation de la concentration dudit élément dans ladite substance.
3. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que lesdits moyens comportent un microphone.
4. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits moyens de détection et de mesure répondent à la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte due à l'onde de pression générée par son échauffement, pour produire une représentation de la concentration dudit élément dans ladite substance.
5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que lesdits moyens comportent une source de lumière émettant un faisceau qui traverse ledit échantillon et des moyens de mesure de la déflexion dudit faisceau résultant de la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte.

6. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits moyens de détection et de mesure répondent à la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte due à son échauffement, pour produire une représentation de la concentration dudit élément dans ladite substance.
- 5 7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que lesdits moyens comportent une source de lumière émettant un faisceau de sonde qui traverse ledit échantillon colinéairement au faisceau d'excitation et des moyens de mesure de l'élargissement du faisceau de sonde résultant de la variation de l'indice de réfraction de la substance hôte.
- 10 8. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, une enceinte destinée à recevoir ledit échantillon.
9. Dispositif selon les revendications 2 et 8, caractérisé en ce que l'enceinte est plus petite que la longueur d'onde acoustique à la fréquence d'excitation.
- 15 10. Dispositif selon les revendications 2 et 8, caractérisé en ce que l'enceinte est dimensionnée de manière à comporter des modes acoustiques résonnant à la fréquence d'excitation.
11. Dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, comportant :
- 20 - une source optique d'excitation constituée d'un laser semi-conducteur émettant, en direction d'un échantillon de ladite substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde, située dans l'infrarouge moyen, correspond à une bande d'absorption spécifique dudit élément ; et
- 25 - des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement de la substance hôte, qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par ledit faisceau avec celles de ladite substance hôte,
- caractérisé en ce que ladite source d'excitation est un laser à puits quantique de type II.
- 30

12. Dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, comportant :

- 5 - une source optique d'excitation constituée d'un laser semi-conducteur émettant, en direction d'un échantillon de ladite substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde, située dans l'infrarouge moyen, correspond à une bande d'absorption spécifique dudit élément ; et
- 10 - des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement de la substance hôte, qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par ledit faisceau avec celles de ladite substance hôte,

caractérisé en ce que ladite source d'excitation est un laser à puits quantique cascadié de type II.

13. Dispositif de détection par photoexcitation d'un élément chimique dans une substance hôte, comportant :

- 15 - une source optique d'excitation constituée d'un laser semi-conducteur émettant, en direction d'un échantillon de ladite substance, un faisceau de lumière dont la longueur d'onde, située dans l'infrarouge moyen, correspond à une bande d'absorption spécifique dudit élément ; et
- 20 - des moyens de détection et de mesure des effets de l'échauffement de la substance hôte, qui résultent de l'interaction des molécules de l'élément excitées par ledit faisceau avec celles de ladite substance hôte,

25 caractérisé en ce que ladite source d'excitation est un laser à puits quantique multiple utilisant des matériaux à faible énergie de bande interdite.

09/74.3 133
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference Cas 0147	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/CH99/00284	International filing date (day/month/year) 30 June 1999 (30.06.99)	Priority date (day/month/year) 06 July 1998 (06.07.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G01N 21/17		
Applicant ALPES LASERS		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 8 sheets, including this cover sheet.



This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 26 January 2000 (26.01.00)	Date of completion of this report 11 October 2000 (11.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/CH99/00284

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-12, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-13, filed with the letter of 26 January 2000 (26.01.2000),
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/2,2/2, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/CH 99/00284

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-13	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents:

D1: T.H. VANSTEENKISTE, F.R. FAXVG, D.M. ROESSLER:
'Photoacoustic Measurement of Carbon Monoxide
Using a Semiconductor Diode Laser' APPLIED
SPECTROSCOPY, Vol. 35, no. 2, 1981, pages 194-
196, XP002096093

D2: US-A-5 457 709 (HUTCHINSON ALBERT L ET AL) 10
October 1995 (1995-10-10)

D3: LIN C-H ET AL: 'LOW-THRESHOLD QUASI-CW TYPE-II
QUANTUM WELL LASERS AT WAVELENGTHS BEYOND 4
MUM' APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 71, no. 22, 1
December 1997 (1997-12-01), pages 3281-3283,
XP000730290, cited in the application

D4: R.Q. YANG, B.H. YANG, D. ZHANG, C.H. LIN, S.J.
MURRY, H. WU, S.S. PEI: 'High power mid-infrared
interband cascade lasers based on type-II
quantum wells' APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 71,
no. 17, 27 October 1997 (1997-10-27), pages
2409-2411, XP002096096, cited in the application

D5: A. RYBALTOWSKI, Y. XIAO, D. WU, B. LNE, H. YI, H. FENG, J. DIAZ, M. RAZEGHI: 'High power InAsSb/InPasSb/InAs mid-infrared lasers' APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 71, no. 17, 27 October 1997 (1997-10-27), pages 2430-2432, XP002096097, cited in the application

D6: US-A-4 938 593 (MORRIS MICHAEL D ET AL) 3 July 1990 (1990-07-03)

D7: J.W. CHEY, P. SULTAN, H.J. GERRITSEN: 'Resonant photoacoustic detection of methane in nitrogen using a room temperature infrared light emitting diode' APPLIED OPTICS, Vol. 26, no. 6, 15 August 1987 (1987-08-15), pages 3192-3193, XP002096094, Vol. 58, no. 6, 1986, pages 485-487, XP002096095

2. Document D1 discloses a device for detection by photoexcitation which includes all the features of the preamble of the new Claim 1, i.e.:
- an optical excitation source consisting of a semiconductor laser emitting a light beam in the mid infrared range (see abstract of D1);
 - means for detecting and measuring the effects of heating a substance (a microphone, see Figure 2).

The device according to the new Claim 1 therefore differs from that disclosed in D1 in that the excitation source is a quantum cascade laser.

However, for the reasons indicated below, this feature, which is novel over D1, does not appear to involve an inventive step.

A person skilled in the art would be working in the

field of photoacoustic measurements. Therefore, he would also follow the developments in the technical fields directly related to photoacoustic measurements. In particular, he would have to be interested in the developments and new discoveries in the field of lasers, since in a photoacoustic detection device, the laser has a great influence on the qualitative and/or quantitative detection of a substance.

Between 1981 (publication year of document D1) and the priority date of the application, there have been numerous developments in the field of lasers. It would therefore have been obvious for a person skilled in the art to replace, by the priority date of the application, the diode laser of the device of D1 with a more modern diode laser. As evidenced by document D2 (see abstract), quantum cascade lasers were known at that time. Since there are numerous advantages to said lasers (see for example column 1, lines 24-46), there is no reason why a person skilled in the art would not try such lasers with the device disclosed in D1. He would thus arrive at the subject matter of Claim 1 without needing to exercise an inventive step.

It follows from the aforementioned comments that the subject matter of Claim 1 is not inventive (PCT Article 33(3)).

It should be noted that when the inventive step of the subject matter of Claim 1 was assessed, it was not considered important that between the date when quantum cascade lasers appeared (in 1994) and the priority date of the application (8 July 1998),

numerous scientific publications dealt with photoacoustic measurements, but that none of them ever proposed using this type of laser for such measurements, because this is not a sufficient indication for considering the subject matter of said claim inventive. It is normal that the technical progress made in a given technical field is not immediately applied to another field in which it could be used. A delay of four years, as is the case here, is explained by the fact that even if a person skilled in the art working in the field of photoacoustic measurements, were aware early on of the advantages of quantum cascade lasers, he would have had to wait until such lasers were affordable and proven reliable and easy to use, etc.

What is important is whether, at the priority date of the application, quantum cascade lasers which met all these requirements were available. Since their advantages are obvious, there would be no reason for a person skilled in the art not to use them in the device known from D1.

3. The new Claims 11, 12 and 13 merely differ from the new Claim 1 by the excitation source used in the detection device.

To prove that said claims are not inventive, similar reasoning to that of point 2 above can be used, since the excitation sources mentioned in Claims 11, 12 and 13 were well known at the priority date of the application (see D3, page 3281; D4, page 2430; D5, page 2409) and a person skilled in the art would not have hesitated to use them in the device of D1, given their advantages. Inventive step cannot be

acknowledged for the selection of the excitation sources of Claims 11, 12 and 13 from among all the diode lasers that existed at the priority date of the application, because each of these sources solves a different problem and because the advantages of the use thereof in a photoacoustic detection device are easily predictable.

In conclusion, the subject matter of Claims 11, 12 and 13 does not involve an inventive step.

4. Dependent Claims 2 to 10 do not contain any feature which, in combination with the features of any one of the claims to which they refer, would define subject matter that meets the PCT requirements of inventive step, for the following reasons:

Claims 2, 3, 8 and 9:

The features of these claims are disclosed in D1 (see abstract, page 194, left-hand column, last paragraph, page 195, right-hand column, lines 7-9, and Figures 1, 2).

Claims 4-7:

Document D6 discloses a device used for the photothermal excitation of a gel, and for measuring the concentration of a species present in the gel by detecting a value which is a function of the variation of the refractive index of the substance (see Claim 1 of D3). In the embodiment of Figure 4 (see in particular column 6, lines 45-47), this device comprises a detection system for measuring the deflection of the measuring laser beam. Moreover, it is known from this document (see for example Figure 1) that the measuring beam passes

through the sample colinearly to the excitation beam.

Since a person skilled in the art who is familiar with D1 and who wishes to detect a chemical component in a gel would find a simple way to proceed in document D3, namely by measuring the deflection of a laser beam passing through the sample, and since the (obvious) combination of the teachings of these documents would lead a person skilled in the art to produce a device such as that described in Claims 4 to 7 of the application, the subject matter of these claims does not involve an inventive step.

Claim 10

Although the chamber of the device of D1 is not sized such that it has acoustic modes resonating at the excitation frequency, resonating chambers are frequently used in the field of photoacoustic spectrophotometry (see for example document D7) in order to improve the measurements. Therefore, the subject matter of Claim 10 can be derived in an obvious manner from the prior art.

EK

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire Cas 0147	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/CH 99/ 00284	Date du dépôt international (jour/mois/année) 30/06/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 08/07/1998
Déposant ALPES LASERS et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 4 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

2



Aucune des figures n'est à publier.

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 G01N21/17

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	T.H.VANSTEENKISTE, F.R. FAXVG, D.M.ROESSLER: "Photoacoustic Measurement of Carbon Monoxide Using a Semiconductor Diode Laser" APPLIED SPECTROSCOPY, vol. 35, no. 2, 1981, pages 194-196, XP002096093	1-7, 12, 13
Y	abrégé page 194, colonne de gauche, ligne 1 - ligne 18 page 194, colonne de droite, ligne 3 - ligne 9 page 195, colonne de droite, ligne 12 - ligne 16 --- -/--	8-11, 14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Verdoodt, E

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	J.W.CHEY, P. SULTAN, H.J. GERRITSEN: "Resonant photoacoustic detection of methane in nitrogen using a room temperature infrared light emitting diode" APPLIED OPTICS, vol. 26, no. 6, 15 août 1987 (1987-08-15), pages 3192-3193, XP002096094 page 3193, colonne de gauche, ligne 3 - ligne 19	14
X	OLSSON B E R ET AL: "OPTOACOUSTIC LEAD-SALT DIODE LASER DETECTION OF TRACE SPECIES IN A FLOW SYSTEM" APPLIED SPECTROSCOPY, vol. 49, no. 8, 1 août 1995 (1995-08-01), pages 1103-1106, XP000523731 abrégé page 1104, colonne de gauche, ligne 3 - ligne 5	1-7, 12
X	K.STEPHAN, W.HURDELBRINK: "Die photoakustische Infrarot-Laser-Spektroskopie zur Konzentrationsmessung in Gasen" CHEM.ING.TECH., vol. 58, no. 6, 1986, pages 485-487, XP002096095 page 486, colonne de gauche, ligne 15 - ligne 21	1-7, 12
A	US 5 457 709 A (HUTCHINSON ALBERT L ET AL) 10 octobre 1995 (1995-10-10) abrégé	1, 2
A	LIN C -H ET AL: "LOW-THRESHOLD QUASI-CW TYPE-II QUANTUM WELL LASERS AT WAVELENGTHS BEYOND 4 MUM" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 71, no. 22, 1 décembre 1997 (1997-12-01), pages 3281-3283, XP000730290 cité dans la demande abrégé	3
A	R.Q.YANG, B.H.YANG, D.ZHANG, C.H.LIN, S.J.MURRY, H.WU, S.S.PEI: "High power mid-infrared interband cascade lasers based on type-II quantum wells" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 71, no. 17, 27 octobre 1997 (1997-10-27), pages 2409-2411, XP002096096 cité dans la demande abrégé	4

-/--

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	A.RYBALTOWSKI, Y.XIAO, D.WU, B.LNE, H.YI, H.FENG, J.DIAZ, M.RAZEGHI: "High power InAsSb/InPasSb/InAs mid-infrared lasers" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 71, no. 17, 27 octobre 1997 (1997-10-27), pages 2430-2432, XP002096097 cité dans la demande abrégé	5
Y	US 4 938 593 A (MORRIS MICHAEL D ET AL) 3 juillet 1990 (1990-07-03) abrégé colonne 4, ligne 24 - ligne 64 colonne 8, ligne 17 - ligne 37 figures 1,7	8-11
A	US 4 243 327 A (FROSCH ROBERT A ADMINISTRATOR ET AL) 6 janvier 1981 (1981-01-06) abrégé colonne 2, ligne 66 - ligne 6 figures 1,3A-3C	8-11
A	US 5 513 006 A (SCHULZ TORSTEN ET AL) 30 avril 1996 (1996-04-30) abrégé figure 1	10,11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/CH 99/00284

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5457709 A	10-10-1995	DE 69510590 D EP 0676839 A US 5509025 A US 5570386 A	12-08-1999 11-10-1995 16-04-1996 29-10-1996
US 4938593 A	03-07-1990	AUCUN	
US 4243327 A	06-01-1981	AUCUN	
US 5513006 A	30-04-1996	DE 4231214 A AT 148226 T WO 9407125 A DE 59305288 D EP 0660923 A JP 2736171 B JP 8507367 T	24-03-1994 15-02-1997 31-03-1994 06-03-1997 05-07-1995 02-04-1998 06-08-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/CH 99/00284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N21/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	T.H.VANSTEENKISTE, F.R. FAXVG, D.M.ROESSLER: "Photoacoustic Measurement of Carbon Monoxide Using a Semiconductor Diode Laser" APPLIED SPECTROSCOPY, vol. 35, no. 2, 1981, pages 194-196, XP002096093 abstract	1-7, 12, 13
Y	page 194, left-hand column, line 1 - line 18 page 194, right-hand column, line 3 - line 9 page 195, right-hand column, line 12 - line 16 --- -/--	8-11, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 1999

Date of mailing of the international search report

30/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Verdoodt, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/CH 99/00284

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J.W.CHEY, P. SULTAN, H.J. GERRITSEN: "Resonant photoacoustic detection of methane in nitrogen using a room temperature infrared light emitting diode" APPLIED OPTICS, vol. 26, no. 6, 15 August 1987 (1987-08-15), pages 3192-3193, XP002096094 page 3193, left-hand column, line 3 - line 19	14
X	OLSSON B E R ET AL: "OPTOACOUSTIC LEAD-SALT DIODE LASER DETECTION OF TRACE SPECIES IN A FLOW SYSTEM" APPLIED SPECTROSCOPY, vol. 49, no. 8, 1 August 1995 (1995-08-01), pages 1103-1106, XP000523731 abstract page 1104, left-hand column, line 3 - line 5	1-7,12
X	K.STEPHAN, W.HURDELBRINK: "Die photoakustische Infrarot-Laser-Spektroskopie zur Konzentrationsmessung in Gasen" CHEM.ING.TECH., vol. 58, no. 6, 1986, pages 485-487, XP002096095 page 486, left-hand column, line 15 - line 21	1-7,12
A	US 5 457 709 A (HUTCHINSON ALBERT L ET AL) 10 October 1995 (1995-10-10) abstract	1,2
A	LIN C -H ET AL: "LOW-THRESHOLD QUASI-CW TYPE-II QUANTUM WELL LASERS AT WAVELENGTHS BEYOND 4 MUM" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 71, no. 22, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 3281-3283, XP000730290 cited in the application abstract	3

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/CH 99/00284

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	R.Q.YANG, B.H.YANG, D.ZHANG, C.H.LIN, S.J.MURRY, H.WU, S.S.PEI: "High power mid-infrared interband cascade lasers based on type-II quantum wells" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 71, no. 17, 27 October 1997 (1997-10-27), pages 2409-2411, XP002096096 cited in the application abstract ---	4
A	A.RYBALTOWSKI, Y.XIAO, D.WU, B.LNE, H.YI, H.FENG, J.DIAZ, M.RAZEGHI: "High power InAsSb/InPasSb/InAs mid-infrared lasers" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 71, no. 17, 27 October 1997 (1997-10-27), pages 2430-2432, XP002096097 cited in the application abstract ---	5
Y	US 4 938 593 A (MORRIS MICHAEL D ET AL) 3 July 1990 (1990-07-03) abstract column 4, line 24 - line 64 column 8, line 17 - line 37 figures 1,7 ---	8-11
A	US 4 243 327 A (FROSCH ROBERT A ADMINISTRATOR ET AL) 6 January 1981 (1981-01-06) abstract column 2, line 66 - line 6 figures 1,3A-3C ---	8-11
A	US 5 513 006 A (SCHULZ TORSTEN ET AL) 30 April 1996 (1996-04-30) abstract figure 1 -----	10,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 99/00284

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5457709 A	10-10-1995	DE 69510590 D EP 0676839 A US 5509025 A US 5570386 A	12-08-1999 11-10-1995 16-04-1996 29-10-1996
US 4938593 A	03-07-1990	NONE	
US 4243327 A	06-01-1981	NONE	
US 5513006 A	30-04-1996	DE 4231214 A AT 148226 T WO 9407125 A DE 59305288 D EP 0660923 A JP 2736171 B JP 8507367 T	24-03-1994 15-02-1997 31-03-1994 06-03-1997 05-07-1995 02-04-1998 06-08-1996